

⑪ 特許出願公開

昭62-62881

⑤Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

④公開 昭和62年(1987)3月19日

C	09	K	3/00
G	01	J	1/02
G	01	T	1/02

Y-6683-4H  
G-7145-2G  
B-8105-2G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全 5 頁)

⑤発明の名称 電磁波エネルギー線線量計

②特 願 昭60-201221

②出 願 昭60(1985)9月11日

⑫発	明 者	鍵 谷	勤	京都市左京区吉田神楽岡町 3 番地の 16
⑫発	明 者	小 川	太 一	東京都葛飾区四つ木 1-31-14
⑪出	願 人	鍵 谷	勤	京都市左京区吉田神楽岡町 3 番地の 16
⑭代	理 人	弁理士 朝日奈 宗太		外 1 名

明細盤

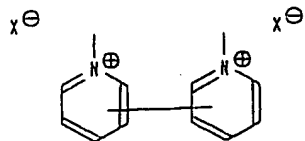
1 発明の名称

電磁波エネルギー検量計

## 2 待許請求の範囲

1 ビビリジニウム骨格を含む化合物を含有するポリビニルアルコールフィルムまたはシートが酸素遮断性フィルムまたはシートで覆われてなる電磁波エネルギー吸収体。

2 ビビリジニウム骨格を含む化合物が、式：



(式中、 $X^{\ominus}$ は対アニオンを示す)で表わされるものである特許請求の範囲第1項記載の樹脂計。

3 ヒビリジニウム骨格を含む化合物が、酸化型ヒオロゲン色素である特許請求の範囲第2

項記帳の検査計。

4 酸素遮断性フィルムまたはシートがポリビニルアルコールフィルムまたはシートである特許請求の範囲第1項記載の製造計。

5 電磁波エネルギー線が電離放射線である特許請求の範囲第1項記載の線設計。

6 電磁波エネルギー線が紫外線である特許請求の範囲第1項記載の極限計。

7 酸素遮断性フィルムまたはシートがヒートシール性フィルムとのラミネートフィルムまたはシートである特許請求の範囲第1項記載の線量計。

8 酸系遮断性フィルムまたはシートが防湿性フィルムまたはシートで覆われてなる特許請求の範囲第1項記載の繰返し。

### 3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は電離放射線や紫外線などの電離被エネルギー線の照射線量を発色度によって測定す

AM2

る検量計に関する。さらに詳しくは、発色後の退色を防止しうる検量計に関する。

〔従来の技術〕

近年、電磁波エネルギー線を利用した研究やその応用が急速に進められており、それに併わせて電磁波エネルギー線の照射線量を簡単に測定できる検量計が強く求められている。

かかる要請に対し、本発明者らは高分子マトリックスにおける電子の挙動を解明するための基礎研究を行なっている過程で、ポリビニルアルコール中に無色の酸化型のビビリジニウム骨格を含む化合物を分散させた系に電磁放射線や紫外線を照射したところ、高分子系中で発生した電子を該化合物が捕獲し、あるいは光励起した該化合物がポリビニルアルコールから電子を奪って青色ないし紫色の還元型ラジカルになり、その発色度を光学的に測定することにより電磁波エネルギー線の照射線量を簡単に計量することができることを見出した。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明は保存性に優れた電磁波エネルギー線検量計を提供するものであり、ビビリジニウム骨格を含む化合物（以下、ビビリジニウム化合物という）を含有するポリビニルアルコールフィルムまたはシート（以下、発色フィルムという）をさらに酸素遮断性フィルムまたはシート（以下、酸素遮断フィルムという）で覆うことにより構成されてなる。

〔作用および実施例〕

本発明によれば、発色フィルムが酸素遮断フィルムで覆われているので発色フィルムへの酸素の遮断がより一層確実になり、ビビリジニウム化合物の還元型ラジカルの酸化反応が抑えられ、保存性、安定性が向上する。

酸素遮断フィルムは酸素遮断性の高いものが好ましく、たとえばエチレン-酢酸ビニルケン化物フィルム、ポリビニルアルコール、二軸延伸ポリビニルアルコール、塩化ビニリデンコートセロハン(KPT)またはこれらの複合フィルムなどがあげられ、厚さは10～100 $\mu$ mであるのが

本来、酸化型ビビリジニウム化合物から還元型ラジカルへの反応は可逆的であり、還元型ラジカルは酸素の存在下に速やかに酸化されて無色の酸化型ビビリジニウム化合物に戻るが、前記ポリビニルアルコール系中では、ポリビニルアルコールが覆った酸素遮断性を有しているので比較的長い時間その酸化反応を抑制することができ、それゆえビビリジニウム化合物を含有せしめたポリビニルアルコールフィルムまたはシートは電磁波エネルギー線検量計として有用である。

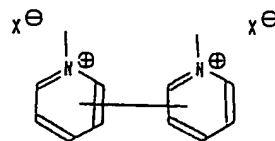
しかし、実用的な観点からみれば、電磁波エネルギー線を照射する場所と前記フィルムの発色度を計量する場所とは通常離れており、また一括して処理するばあいが多いことから、数日間放置しなければならないばあいがある。そうしたばあいには、発色層を構成する前記ポリビニルアルコールだけでは十分に酸素を遮断することができない。

〔問題点を解決するための手段〕

好ましい。

酸素遮断フィルムによる発色フィルムの置方はとくに制限されず、発色フィルムの全面が実質的に覆われていればよく、酸素遮断フィルムを発色フィルムの両面にラミネートしてもよいし、酸素遮断フィルムを包み込んでもよい。後者のばあい、接着剤でシールしてもよいが、ヒートシールによりシールするのが作業上好ましい。ヒートシールするためには、酸素遮断フィルムにポリエチレンやエチレン-酢酸ビニルコポリマーなどのヒートシール性のフィルムをラミネートすればよい。

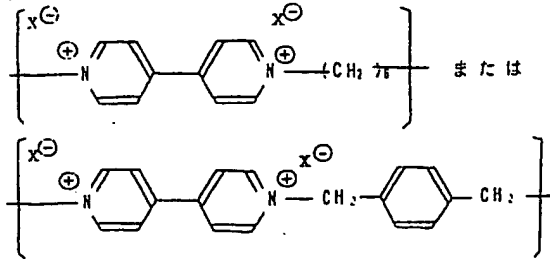
発色フィルムの発色物質であるビビリジニウム化合物としては、たとえば式：



（式中、 $X^{\ominus}$ は対アニオンであり、好ましくはハロゲンイオン、 $BF_4^{\ominus}$ 、 $CH_3SO_3^{\ominus}$ 、 $HPO_4^{\ominus}$ 、

HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> または鎖酸エステル) で表わされる化合物があげられる。

好ましい具体例としては、たとえばメチルピオロゲン、エチルピオロゲン、プロピルピオロゲン、n-ヘプチルピオロゲン、ベンジルピオロゲン、アリルピオロゲンなどのピオロゲン色素；6,7-ジヒドロジピリド[1,2-a:2',1'-c]ピラジネジ-イウム；ビビリジニウム骨格として



などを主鎖に含むポリマー；

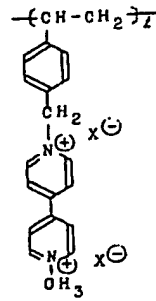
[以下余白]

おり、ある程度の湿度での使用には問題はないが、高湿度や水分の付着の恐れがある場合には、防湿性のフィルムまたはシート（以下、防湿フィルムという）を酸系遮断フィルムの外側に配置するのが好ましい。防湿フィルムは酸系遮断フィルムにラミネートしても、酸系遮断フィルムを包み込むように配置してもよい。防湿フィルムとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリエステルなどがあげられ、とくに二軸延伸ポリプロピレン(OPP)が好ましい。防湿フィルムの厚さは通常 5～100μm である。

本発明で対象とする電磁波エネルギー線としては、たとえば X線、γ線、高速荷電粒子、高速中性線などの電離放射線のほか、紫外線があげられる。

つぎに本発明の検査計の実施態様を図面に括弧について説明するが、本発明はかかる実施態様のみに限定されるものではない。

第1～4図のいずれも本発明の検査計の断面



などのポリマーなどがあげられる。

発色フィルムは、かかるビビリジニウム化合物をポリビニルアルコールに通常 0.1～10重量%、好ましくは 0.5～10重量% 加えてフィルム化してえられる。厚さは通常 10μm～1mm である。ポリビニルアルコールとしては、ポリ酢酸ビニルをケン化したものが好適に用いられ、フィルムに成形できるものであれば分子量はとくに制限されない。

また、水分や湿度の高い条件下では前記酸系遮断フィルムの酸系遮断性が低下する傾向にある。前記酸系遮断フィルムのうち二軸延伸ポリビニルアルコールなどは比較的防湿性に富んで

構造の実施態様を示すものであり、発色フィルム(1)の両面に酸系遮断フィルム(2)をラミネートしたもの（第1図）、酸系遮断フィルム(2)の外側に防湿フィルム(3)をラミネートしたもの（第2図）、裏側からヒートシール性フィルム(4)、酸系遮断フィルム(2)、防湿フィルム(3)の順でラミネートしたラミネートフィルムで発色フィルム(1)包み、ラミネートフィルムの縁部でヒートシールしたもの（第3図）、両面に酸系遮断フィルム(2)がラミネートされた発色フィルム(1)を防湿フィルム(3)で包み、防湿フィルム(3)の縁部をシールしたもの（第4図）などの種々の態様を採用することができる。第3～4図に示す発色フィルム(1)などを包む態様では、真空パックとヒートシールとを組み合わせた方法を採用するのが好ましい。

本発明の検査計は、フィルムまたはシートのままで使用することもできるが、台座などの支持部材に固定して使用するのが取り扱いの面から好ましい。

たとえば第5図に示すように、前記第1～4図に示すような検量計(5)を中央部に開口を有するマウント(6)で挟み、写真のスライドのごとき態様とすると、電磁波エネルギー線に照射する際のみならず、IR分析などの発色度の光学分析時の取り扱いも容易になる。

スライド型の別の態様としては、第6図に示すごとく、マウント(6)に発色フィルムまたはそれに酸素遮断フィルムをラミネートしたラミネートフィルム(7)を挟み、マウント(6)全体を酸素遮断フィルムに防湿フィルムをラミネートしたラミネートフィルムまたは防湿フィルム(8)を用いて真空パックし、縁部をヒートシールしてもよい。

なお第6図に示す態様の本発明の検量計(仕様は、下記に示す)を用いて空気中および水中における退色の程度を発色フィルムのみを用いたばあいと比較した。結果を第7図に示す。

(仕様)

酸化型メチルピオロゲン 2.5重量% 含む厚

第7図から明らかなごとく、本発明の検量計は空気中、水中を問わず殆ど退色しない。また、2週間経過後も、発色の程度は変化しなかった。

なお、第1～4図に示す検量計の一方の面に粘着剤層を設け、被照射物などに貼着することもできる。

[発明の効果]

本発明によれば、発色フィルムへの酸素の透過をほぼ完全に遮断することができるので、発色フィルム中の還元型ピビリジニウムラジカルの酸化反応を抑制して退色を防止でき、長期間の保存安定性をうることもできるほか、強度を増大することもできる。

さらに防湿フィルムを設けるときは、高湿度雰囲気中や水中においても退色の惧れなく使用できる。

#### 4 図面の簡単な説明

第1～4図はそれぞれ本発明の検量計の実施態様の概略断面図、第5図は本発明の検量計の

さ40mmのポリビニルアルコールフィルムを10×30mmの開口を有するマウントに挟み、ポリエチレンフィルムと二軸延伸ポリプロピレンフィルムとのこの順のラミネートフィルムでマウント全体を真空パックし、縁部をヒートシールしたもの

(電磁波エネルギー線の照射)

空気中で検量率  $2.3 \times 10^4$  ラド・毎時のγ線を2.5メガラド照射

(発色度の測定)

空気中に放置し、30分毎に分光器により605nmにおける吸光度を測定し、照射直後の吸光度を100%として30分経過毎の吸光度の割合を算出(第7図における▲)

また水中に放置したばあいについても同様に経時的な吸光度の変化を調べた(第7図における△)。

さらにラミネートフィルムで真空パックしなかったものについて、空気中における退色の程度を同様に測定した(第7図における○)。

一使用態様の分解斜視図、第6図は本発明の検量計の別の使用態様の斜視図、第7図は本発明の検量計の退色の程度を示すグラフである。

(図面の主要符号)

- (1): 発色フィルム
- (2): 酸素遮断フィルム
- (3): 防湿フィルム
- (5): 検量計

特許出願人 健 谷 勉  
代理人弁理士 朝日奈宗太ほか1名



図 1

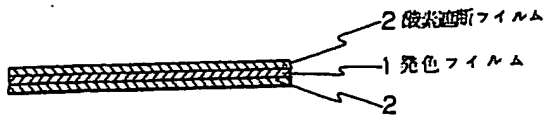


図 2

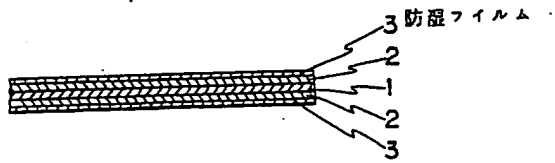


図 3

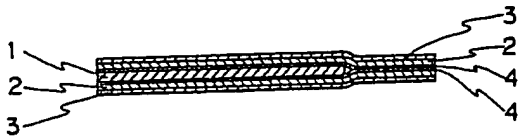


図 4

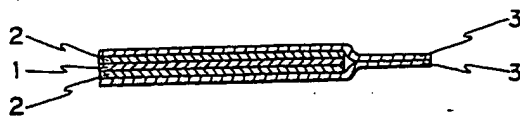


図 5

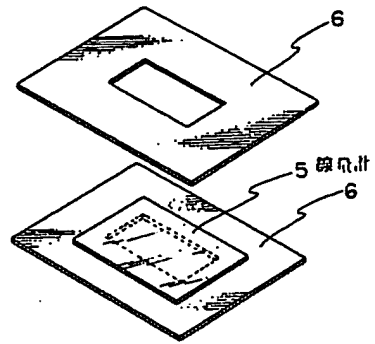


図 6

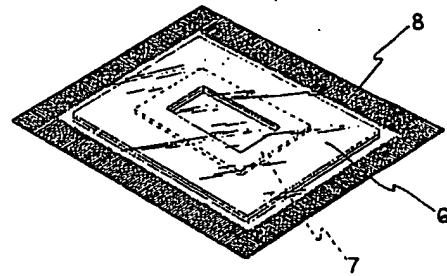
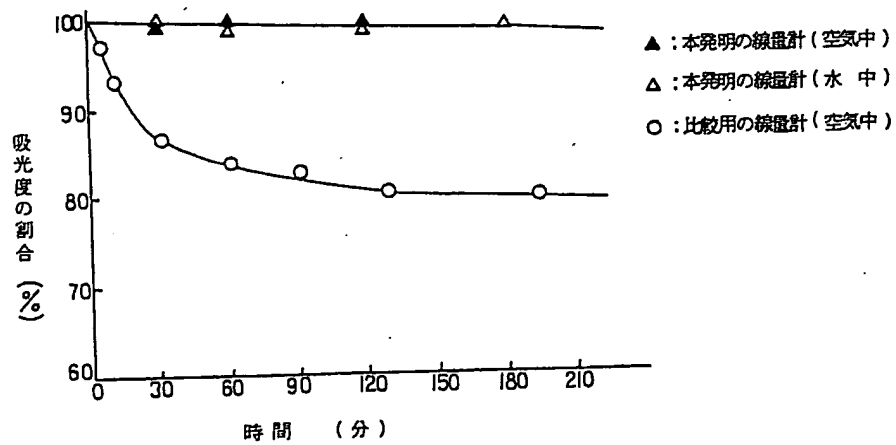


図 7



DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

007119233

WPI Acc No: 1987-119230/ 198717

XRAM Acc No: C87-049585

XRPX Acc No: N87-089121

Dosimeter for electromagnetic radiation - comprises bipyridinium cpd. in  
PVA film or sheet covered with oxygen-barrier film

Patent Assignee: KAGIYA T (KAGI-I)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 62062881	A	19870319	JP 85201221	A	19850911	198717 B

Priority Applications (No Type Date): JP 85201221 A 19850911

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 62062881	A		5		

Abstract (Basic): JP 62062881 A

The dosimeter consists of PVA film or sheet contg. a cpd. having a bipyridinium skeleton and oxygen barrier film or sheet covering it.

Cpd. having a bipyridium skeleton is e.g. of formula (I) (X(-) = paired anion). It is e.g. an oxidn. type viologen dye. The oxygen barrier film or sheet is pref. made of polyvinyl alcohol or heat sealable film.

USE/ADVANTAGE - Exposure to ionising radiation, UV- or other radiation can measure by the deg. of colour development. Reverse reaction from coloured reduced form to colourless oxidised form of bipyridium cpd. is prevented by excluding oxygen which accelerates this reaction. The exposed dosimeter can be stored without losing the developed colour for a long time.

Title Terms: DOSIMETER; ELECTROMAGNET; RADIATE; COMPRISE; BI; PYRIDINIUM; COMPOUND; PVA; FILM; SHEET; COVER; OXYGEN; BARRIER; FILM

Index Terms/Additional Words: POLYVINYL; ALCOHOL

Derwent Class: A97; G04; K08; S03

International Patent Class (Additional): C09K-003/00; G01J-001/02; G01T-001/02

File Segment: CPI; EPI

Manual Codes (CPI/A-N): A10-E09B2; A12-L04; A12-W11C; G04-A; K08-A

Manual Codes (EPI/S-X): S03-A01X; S03-G02A

Plasdoc Codes (KS): 0212 3000 0231 2007 2513 2522 3254 3255 2706 2719 2721 2726 3313

Polymer Fragment Codes (PF):

\*001\* 014 04- 11& 231 244 245 246 435 443 477 502 51& 540 56& 57& 597 600 623 643 726

? e pn=jp 2002089421

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

007119233

WPI Acc No: 1987-119230/ 198717

XRAM Acc No: C87-049585

XRPX Acc No: N87-089121

Dosimeter for electromagnetic radiation - comprises bipyridinium cpd. in  
PVA film or sheet covered with oxygen-barrier film

Patent Assignee: KAGIYA T (KAGI-I)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 62062881	A	19870319	JP 85201221	A	19850911	198717 B

Priority Applications (No Type Date): JP 85201221 A 19850911

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 62062881	A	5		

Abstract (Basic): JP 62062881 A

The dosimeter consists of PVA film or sheet contg. a cpd. having a bipyridinium skeleton and oxygen barrier film or sheet covering it.

Cpd. having a bipyridium skeleton is e.g. of formula (I) (X(-) = paired anion). It is e.g. an oxidn. type viologen dye. The oxygen barrier film or sheet is pref. made of polyvinyl alcohol or heat sealable film.

USE/ADVANTAGE - Exposure to ionising radiation, UV- or other radiation can measure by the deg. of colour development. Reverse reaction from coloured reduced form to colourless oxidised form of bipyridium cpd. is prevented by excluding oxygen which accelerates this reaction. The exposed dosimeter can be stored without loosing the developed colour for a long time.

Title Terms: DOSIMETER; ELECTROMAGNET; RADIATE; COMPRISE; BI; PYRIDINIUM; COMPOUND; PVA; FILM; SHEET; COVER; OXYGEN; BARRIER; FILM

Index Terms/Additional Words: POLYVINYL; ALCOHOL

Derwent Class: A97; G04; K08; S03

International Patent Class (Additional): C09K-003/00; G01J-001/02; G01T-001/02

File Segment: CPI; EPI

Manual Codes (CPI/A-N): A10-E09B2; A12-L04; A12-W11C; G04-A; K08-A

Manual Codes (EPI/S-X): S03-A01X; S03-G02A

Plasdoc Codes (KS): 0212 3000 0231 2007 2513 2522 3254 3255 2706 2719 2721 2726 3313

Polymer Fragment Codes (PF):

\*001\* 014 04- 11& 231 244 245 246 435 443 477 502 51& 540 56& 57& 597 600 623 643 726